

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-37905

(P2002-37905A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002. 2. 6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 J 5/24	C F G	C 0 8 J 5/24	C F G 4 F 0 7 2
9/28	C F G	9/28	C F G 4 F 0 7 4
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 T
// C 0 8 L 79: 08		C 0 8 L 79: 08	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-220060 (P2000-220060)

(22) 出願日 平成12年7月21日 (2000. 7. 21)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 田原 伸治

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 田畑 晴夫

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74) 代理人 100092266

弁理士 鈴木 崇生 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリブレグ用多孔質フィルム及び配線基板プリブレグ

(57) 【要約】

【課題】 ファインピッチのレーザービア加工が良好に行え、耐熱性に優れると共に、熱硬化性樹脂の含浸が好適に行えるプリブレグ用多孔質フィルム、及びそれを用いた配線基板プリブレグを提供する。

【解決手段】 ポリイミド系樹脂の連続気泡多孔質膜よりなり、裏表面が何れも平均孔径0.05 μ m以上であり、空孔率が30~98%であるプリブレグ用多孔質フィルム、並びに、その孔内に含浸された熱硬化性樹脂の半硬化物を含む配線基板プリブレグ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミド系樹脂の連続気泡多孔質膜よりなり、裏表面が何れも平均孔径0.05 μ m以上であり、空孔率が30～98%であるプリプレグ用多孔質フィルム。

【請求項2】 ポリイミド系樹脂の連続気泡多孔質膜よりなり、裏表面が何れも平均孔径0.05 μ m以上であり、空孔率が30～98%である多孔質フィルムと、その孔内に含浸された熱硬化性樹脂の半硬化物とを含む配線基板プリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミド系樹脂の連続気泡多孔質膜よりなるプリプレグ用多孔質フィルム及びそれに用いた配線基板プリプレグに関し、プリント配線基板の基材層や絶縁層等の形成工程に有用である。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子機器などに使用されるプリント配線基板の基材層や絶縁層等の形成工程には、熱硬化性樹脂をガラス繊維織物や高分子不織布などに含浸させて半硬化させたプリプレグ等が使用されてきた。通常、プリプレグは銅箔に積層した積層体として使用され、例えば、その積層体を加熱加圧することによって、下層の配線層等に積層・硬化させる工程を含むことにより、配線層と絶縁層が順次積層された多層構造が形成される。

【0003】最近の配線基板は、配線の高集積化のために、より微細な配線パターンを描くことや、ビアホールで層間接続した多層構造化が要求されている。しかしながら、ガラス繊維織物にエポキシ樹脂を含浸したプリプレグを使用した配線基板では、ドリルで穴をあけた場合にビアホール内に切断された繊維が飛び出すことやレーザーを使用して微細加工をする際に、ガラス繊維部分の穴あけ加工が困難であることなどの問題があった。

【0004】また、高分子不織布を使用したプリプレグも知られているが、使用されている繊維が太いなどのために、レーザービヤ加工はできるものの、繊維の重なったところの加工性が悪いためにむらができるなどの問題があった。また、絶縁層等を薄くしてレーザービヤ加工の加工性を高めることも考えられるが、織布や不織布では薄くて均一な物を作ることが困難であった。

【0005】一方、特開平11-147960号公報には、ポリスルホン系樹脂からなる補強相と、熱硬化性樹脂マトリックス相とからなる有機複合材料の例として、多孔質ポリスルホン系樹脂シートを補強材として使用したものが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報は多孔質シートによる効果を、織布や不織布の場合と

同等に記載しており、レーザービヤ加工する際の多孔質シートの優位性を示唆するものではなかった。また、ポリスルホンは耐熱性が十分でなく、これをプリプレグに用いて形成した絶縁層等では、配線基板に要求される特性を満足できないという問題もある。その他、湿式凝固法により製膜した多孔質膜を上記プリプレグに使用する技術は、これまで知られていなかった。

【0007】なお、ポリイミドの多孔質膜に樹脂を含浸させずに、そのまま基板の絶縁層として使用する技術も存在するが、例えば特開昭62-279936号公報に記載の多孔質膜のように、膜表面に緻密層（スキン層）を有するものなど、含浸性の点でプリプレグに使用するには不適当であった。

【0008】そこで、本発明の目的は、ファインピッチのレーザービヤ加工が良好に行え、耐熱性に優れると共に、熱硬化性樹脂の含浸が好適に行えるプリプレグ用多孔質フィルム、及びそれを用いた配線基板プリプレグを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究したところ、特定の構造を有するポリイミド系樹脂の多孔質膜をプリプレグの補強相に使用することにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明のプリプレグ用多孔質フィルムは、ポリイミド系樹脂の連続気泡多孔質膜よりなり、裏表面が何れも平均孔径0.05 μ m以上であり、空孔率が30～98%であることを特徴とする。ここで、多孔質膜の平均孔径及び空孔率は、実施例における測定方法により測定される値である。

【0011】また、本発明の配線基板プリプレグは、ポリイミド系樹脂の連続気泡多孔質膜よりなり、裏表面が何れも平均孔径0.05 μ m以上であり、空孔率が30～98%である多孔質フィルムと、その孔内に含浸された熱硬化性樹脂の半硬化物とを含むことを特徴とする。

【0012】【作用効果】本発明のプリプレグ用多孔質フィルムによると、連続気泡多孔質膜において、裏表面が何れも平均孔径0.05 μ m以上であり、空孔率が30～98%であるため、実施例の結果が示すように、熱硬化性樹脂の含浸が好適に行える。また、膜材料がポリイミド系樹脂であるため、耐熱性に優れ、しかも、上記膜構造では膜材の骨格が平面内に均一であるため、ファインピッチのレーザービヤ加工が良好に行えるようになる。

【0013】また、本発明の配線基板プリプレグによると、上記の如き作用効果を有する多孔質フィルムと、その孔内に含浸された熱硬化性樹脂の半硬化物とを含むため、ファインピッチのレーザービヤ加工が良好に行え、耐熱性に優れると共に、熱硬化性樹脂の含浸状態が好適となる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明における多孔質フィルムは、ポリイミド系樹脂の連続気泡多孔質膜よりなるが、ポリイミド系樹脂としては、酸残基とアミン残基とがイミド結合した繰り返し単位を主体とするものであるが、他の共重合成分やブレンド成分を含むものでもよい。好ましくは、耐熱性、低線膨張係数、低吸湿率の点から、主鎖に芳香族基を有するポリイミドであり、テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の重合体からなるポリイミドを挙げることができる。特に、0.55～3.00、好ましくは0.60～1.30の極限粘度（30℃での測定値）有している高分子であることが望ましい。上記範囲の極限粘度を有するものは、溶剤への溶解性が良好で、しかも空孔率の大きな多孔質膜でも自立性フィルムとなる。

【0015】連続気泡多孔質膜の製法としては、湿式凝固法、乾式凝固法、延伸法など種々の製膜法が挙げられるが、前述の如き膜構造を得る上で、湿式凝固法を採用するのが好ましい。湿式凝固法では、一般的に、溶剤に樹脂と添加剤等を溶解した製膜原液（ドープ）を調製し、これを基材に塗布（キャスト）したものを凝固液に浸漬して溶剤置換させることで、樹脂を凝固（ゲル化）させ、その後、凝固液等を乾燥除去するなどして多孔質膜を得る。

【0016】この製膜原液には、上記重合体やその前駆体（ポリアミド酸）を用いることができるが、非プロトン性極性有機溶剤に溶解する重合体を製膜原液に用いると、前駆体を用いる場合と比較して、イミド転化の際に生じる多孔質体の形状変化が少ないため、本発明における多孔質膜として有利である。なお、重合体としては、完全にイミド化しているものでもよいが、イミド化率が70%以上のものが好ましい。

【0017】ポリアミド酸を製膜原液に使用する場合、ポリイミドと比較して溶解性が高いために、分子構造上の制約が少ないという利点がある。このため、ポリアミド酸を構成する酸成分及びアミン成分としては、下記のようなものが使用できる。また、熱イミド化ではカルボン酸の状態でも使用できる。

【0018】酸成分であるテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ペリレン-3,

4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0019】一方、ジアミンの例としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（DDE）、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド-3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 5-ジアミノナフタレン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン（PDA）、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジアミン、ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、4, 4'-ジアミノフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、2, 4-ビス（ β -アミノ-第三ブチル）トルエン、ビス（p- β -アミノ-第三ブチルフェニル）エーテル、ビス（p- β -メチル- δ -アミノフェニル）ベンゼン、ビス-p-（1, 1-ジメチル-5-アミノ-ペンチル）ベンゼン、1-イソプロピル-2, 4-m-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ジ（p-アミノシクロヘキシル）メタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ジアミノプロピルテトラメチレン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4, 4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2, 11-ジアミノドデカン、1, 2-ビス-3-アミノプロポキシエタン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 11-ジアミノドデカン、2, 17-ジアミノエイコサデカン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 10-ジアミノ-1, 10-ジメチルデカン、1, 12-ジアミノオクタデカン、2, 2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、ピペラジン

$$H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)NH_2, H_2N(CH_2)_3S(CH_2)_3NH_2, H_2N(CH_2)_3N(CH_3)_2(CH_2)_3NH_2, \text{等}$$

が挙げられる。

【0020】ポリイミド系樹脂を製膜原液に使用する場合、上記のモノマー成分から、非プロトン性極性溶剤に溶解し易いものが好適に選択される。

【0021】ポリイミド系樹脂を溶解する溶剤は、溶解する物であれば特に限定されないが、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-

ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤が溶解性の面や、凝固溶剤との溶剤置換スピードの点で好ましく使用できる。好ましい例として、N-メチル-2-ピロリドンを示すことができる。また、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン等の溶剤を混合して、溶剤置換の速度を調整してもよい。

【0022】本発明におけるドーブは、好ましくは-20~80℃の温度範囲で塗布される。また、凝固液としては用いる樹脂を溶解せずに、上記溶剤と相溶性を有するものであれば、限定されないが、水やメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類及びこれらの混合液が用いられ、特に水が好適に用いられる。浸漬時の凝固液の温度は特に限定されないが、好ましくは0~80℃の温度である。

【0023】製膜原液のポリマー濃度は、5重量%から25重量%の範囲が好ましく、7重量%から20重量%がより好ましい。濃度が高すぎると、粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難になるし、濃度が低すぎると多孔質膜が形成できないからである。

【0024】孔径形状や孔径コントロールのために硝酸リチウムのような無機物やポリビニルピロリドンのような有機物を添加することもできる。添加物の濃度は溶液中に1重量%から10重量%まで添加するのが好ましい。硝酸リチウムを添加すると溶剤と凝固液との置換速度が速く、スポンジ構造の中にフィンガーボイド構造（指状にボイドを有する構造）を形成できる。ポリビニルピロリドンのような凝固スピードを遅くする添加剤を加えると、スポンジ構造が均一に広がった多孔質フィルムを得ることができる。

【0025】表面や内部の細孔が小さすぎると、エポキシの含浸性が悪いし、大きすぎると強度的に問題がある。したがって、裏表面が何れも平均孔径0.05μm以上であり、好ましくは0.1~5μmである。また、スポンジ構造部分（内部）の細孔のサイズは0.05μmから10μmであればよいが、好ましくは1μmから7μmである。フィンガーボイド構造では、ファインピッチのレーザービーム加工を良好に行う上で、径0.05μmから10μmが好ましいが、長さは最も長い場合フィルム厚み程度となる。空孔率については30%から98%であれば含浸性に問題ないが、好ましくは50%から95%である。

【0026】ポリイミドを極性溶剤に溶解した物をガラス板のような無多孔の基材上に一定の厚みに塗布し、水中に浸漬して凝固させたり、水蒸気雰囲気下に放置して凝固した後、水中に浸漬するなどして、脱溶剤された多孔質フィルムを得る。無多孔の基材としてはガラス板や

ステンレス板などの無機物の他、ポリエステルやポリエチレンのシートのような高分子フィルムも使用できる。塗布面にコロナ処理などの表面処理がしてあると作業性の面で有利である。

【0027】多孔質フィルムの厚さは特に限定されないが、あまりフィルム厚みが厚すぎると脱溶剤に時間がかかることなどの問題が発生する。また、最近の多層配線基板では薄くて軽くさらに機械強度のある物が望まれるため、補強相（マトリックス）を形成する多孔質フィルム厚さとしては150μm以下から2μmが望ましい。好ましくは90μmから5μmである。

【0028】多孔質膜を凝固液から取り出した後、乾燥する場合には、しわの寄らないように乾燥する必要がある。しわができるのは、部分的に収縮率が異なるためである。しわが入るとプリプレグを作るときに平滑にできずプリント配線板の作成に問題となり易い。また、収縮が場所により異なるとマトリックスの均一性も問題となる。そこで、乾燥はしわがよらない方法であれば特にこだわらないが、フィルムの両端にテンションをかけた状態で乾燥する方法やスペーサーの上に多孔質フィルムをのせ、片面より真空中に引きながら乾燥させる方法などが好ましい。乾燥の温度は多孔質フィルムの細孔が閉塞しなければ特に制限されないが、取り扱いの面から200℃以下での乾燥が望ましい。

【0029】本発明の多孔質フィルムはプリプレグ用の補強材として適切な強度と含浸性を示し、平面方向に均質であるためファインピッチのレーザービーム微細加工を可能とするプリント配線基板のためのプリプレグを作成する基材としての適正を備えている。

【0030】一方、本発明の配線基板プリプレグは、以上のような多孔質フィルムと、その孔内に含浸された熱硬化性樹脂の半硬化物を含むものである。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド酸等が挙げられるが、エポキシ樹脂が価格や取扱い易さの点から好ましい。熱硬化性樹脂の半硬化物には、触媒、硬化剤、難燃剤、充填剤、可塑剤、促進剤等を含有してもよい。

【0031】孔内に樹脂を含浸してプリプレグを得る方法としては、溶剤で希釈した樹脂溶液を多孔質フィルムに含浸させた後、乾燥工程（例えば120~170℃）で溶剤を除去しながら、樹脂をある程度反応させる方法が挙げられる。このようにして得られたプリプレグは、樹脂が半硬化したベタツキの少ないシートになり、これを熱プレスすることで、絶縁層の積層が可能となる。また、プリプレグは銅箔などの導電体との積層物としても使用され、絶縁層の表面に配線層を形成することが可能になる。

【0032】

【実施例】以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。なお、多孔質膜の平均孔径及

び空孔率は、次のようにして測定した。

【0033】(1) 多孔質膜の平均孔径

多孔質膜の表面と裏面とについて、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、写真撮影を行い、その写真のコンピュータによる画像解析から平均孔径を求めた。

【0034】(2) 多孔質膜の空孔率

多孔質膜の容積と重量を測定し、多孔質膜素材の密度を用いて下式：

$$\text{空孔率 (\%)} = (\text{多孔質膜の重量} \div \text{素材密度}) \div \text{容積} \times 100$$

により、空孔率を求めた。

【0035】〔実施例1〕テトラカルボン酸成分(ブタンテトラカルボン酸)と芳香族ジアミン成分(4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル)を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)中にほぼ等モル溶解して、約20℃以下の温度で25時間重合してポリイミド系重合体(30℃での極限粘度0.86)の溶液を得た。この重合体溶液に更に他の成分を添加混合し、ポリイミド系重合体：16重量%、NMP：71重量%、ポリビニルピロリドン：7重量%、水：6重量%からなる製膜原液を

* 得た。これを厚み30μmの厚さでガラス板の上に塗布し、40℃の水槽に浸漬して多孔質フィルムを形成した。その後、1昼夜水中保存して脱溶剤を行った。

【0036】得られた多孔体は、厚み30μm、表層に緻密層が無く、厚み方向に連続孔が形成されたスポンジ構造となっていた。表面の平均孔径は4μm、裏面の平均孔径は2μm、空孔率は70%であった。この多孔質フィルムに対し、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(21wt%)、ノボラック型フェノール樹脂(9wt%)、カルボニールジイミダゾール(0.005wt%)、酢酸エチル(69.95wt%)よりなる熱硬化性樹脂組成物をディッピングして含浸させたところ、良好な含浸性が得られた。

【0037】〔比較例1〕実施例1において、樹脂濃度と添加剤(硝酸リチウム)を変えることにより、表層に緻密層(平均孔径0.01μm以下、空孔率は85%)を有する多孔質フィルムを形成した。この多孔質フィルムに実施例1と同様の含浸処理を行ったが、緻密層からの含浸が不十分となり、均一な含浸が行えなかった。

* 20

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 公光

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 池田 健一

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 新谷 卓司

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 川島 敏行

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

Fターム(参考) 4F072 AA01 AA07 AB07 AB34 AD13

AD23 AD45 AG03 AG20 AJ22

AK05 AL12 AL13

4F074 AA74 CB43 CB45 CC10X

CC29Y CE04 CE57 CE58

CE65 DA02 DA03 DA23 DA47

DA54